



## ABSTRACT

The present invention relates to an impact resistant resin composition having superior balance of physical properties of chromacity, impact resistance and strength, and a process for preparing an impact resistant resin composition that can largely reduce draining treatment. The process of the present invention comprises the steps of preparing a resin without rubber ingredient by a mass polymerization, and adding and mixing a conjugated copolymer having rubber ingredient, when the resin is molten in the latter part of monomer-removal process, to prepare an impact resistant resin composition, wherein the conjugated copolymer is previously dehydrated and dried by filtering a copolymerization liquid.

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.C.<sup>4</sup>

COSF291/32



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 95120348.7

[11] 公开号 CN 1149592A

[43] 公开日 1997 年 5 月 14 日

[22] 申请日 95.10.27

[71] 申请人 东丽株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 岸本彰彦 后藤荣三

门井晶 中川启次

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
代理人 汤丽琴

权利要求书 2 页 说明书 24 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 耐冲击性树脂组合物的制造方法

[57] 摘要

本发明提供了色度及耐冲击性和刚性的物性平衡优良的耐冲击性树脂组合物, 而且是可大幅度地减少排水处理的耐冲击性树脂组合物的制造方法。用连续本体聚合法制成不含有橡胶成分的树脂, 在脱单体工序的后半部, 当树脂成为熔融状态的添加、混合含有橡胶成分的接枝共聚物, 制造耐冲击性树脂组合物, 接枝共聚物是由乳液聚合胶乳得到的聚酰胺或者含水滤饼经预先脱水干燥的物质。

(BJ) 第 1456 号

## 说明书

---

### 耐冲击性树脂组合物的制造方法

本发明涉及耐冲击树脂组合物的制造方法,更详细地说是涉及在色调及耐冲击性和刚性的物性平衡方面优良的耐冲击性树脂组合物的制造方法。

配合了以ABS树脂及高耐冲击聚苯乙烯为代表的橡胶成分的耐冲击性树脂,其各种物性和成形加工性的平衡上是优良的树脂,可用于汽车部件、电气设备部件以及事务处理设备部件等的广泛用途上。

为了使配合了这些橡胶成分的耐冲击性树脂充分表达其充分的机械物性,需要将橡胶成分中的苯乙烯等乙烯系单体进行接枝聚合,作为制造方法采用了过去的乳液接枝聚合。

但是,乳液聚合存在着,工序多,而且辅助原料多,使成本增加以及需要进行排水处理等的问题。

因此,为了减少这些乳液聚合的缺点,开发出了使含有乳液接枝聚合的高橡胶接枝共聚物和由不含橡胶进行悬浮聚合得到的聚合物熔融混合的方法(高分子学会编"ABS"树脂)。进而,近年来,又开发出了直接连续本体聚合含有橡胶的耐冲击性树脂的工艺,并已应用于实际生产(例如,特公昭47-14136号公报、特公昭49-26711号公报、化学工学53(6)423~426(1989)等)。

可是,通过乳液接枝聚合的含有高橡胶聚合物和不含橡胶经连

锁本体聚合法或悬浮聚合法得到的聚合物作成各个单独聚合物后，使用熔融混合方法优点是易于顺利地控制其物性，但是由于在熔融时，进而受到热过程，所以有色调不充分，耐冲击性和刚性的物性平衡不充分的缺点。

另一方面，通过直接连续本体聚合法制造含有橡胶的耐冲击性树脂的方法，优点是工序及辅助原料少，和不需要排水处理，但是缺点是本体聚合时的接枝聚合反应的控制困难，和由于橡胶成分常受到大的热过程，所以得到的树脂色调不好，不仅如此，还不能满足耐冲击的物性方面要求。此外，橡胶成分多时，由于橡胶的劣化物会滞留在装置内或者它剥离下来给制造过程及产品质量上带来问题。

因此，本发明者们对上述问题经过锐意的研究，其目的在于提供色调及耐冲击性和刚性的物性平衡等方面优良的耐冲击性树脂组合物的制造方法，从而完成了本发明。

也就是说本发明提供了耐冲击性树脂组合物的制造方法，其特征是向由芳香族乙烯单体20-100%重量、氟基化乙烯系单体0-60%重量、(甲基)丙烯酸酯系单体0-80%重量及可与这些共聚的其他乙烯系单体0-60%重量组成的单体混合物进行连续本体聚合工艺中得到的熔融状态的共聚物(A)10-95%重量份中，连续地添加混合在5-80%重量份橡胶聚合物存在下，由芳香族乙烯单体10-100%重量、氟基化乙烯系单体0-50%重量、(甲基)丙烯酸酯系单体0-80%重量及可与这些共聚的其他乙烯系单体0-60%重量组成的单体混合物95-20重量份接枝聚合后而得到的接枝共聚物(B)90-5重量份。

而且，上述方法中，接枝共聚物(B)是由乳化聚合胶乳得到的浆液或者将含水滤饼于先脱水干燥而得到的，但最好是将从乳液聚合

胶乳得到的浆液或含水滤饼经予先脱水,并用空气或氮气流干燥,或者供给到具有可使液状物通过的沟、孔或间隙以及放气孔的挤压装置后进行脱水干燥。

以下详细说明本发明。

构成本发明中使用的共聚物(A)及接枝共聚物(B)的芳族乙烯系单体是指具有能聚合双键的芳族化合物,具体的例子可举出苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、丙基苯乙烯、丁基苯乙烯及环己基苯乙烯等。这些芳族乙烯系单体,可以使用1种或2种以上的混合物。这些芳族乙烯系单体中优选的是使用苯乙烯及 $\alpha$ -甲基苯乙烯。

构成本发明中使用的共聚物(A)及接枝共聚物(B)的氧基乙烯系单体是指具有能聚合双键及氧基的化合物,具体的可以举出丙烯腈及甲基丙烯腈等。这些氧基化乙烯系单体可以使用1种或2种以上的混合物。这些氧基化乙烯系单体中,特别优选的是使用丙烯腈。

构成本发明中使用的共聚物(A)及接枝共聚物(B)的(甲基)丙烯酸酯系单体的具体例子可以举出甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯的丙酯、以及丙烯酸丁酯等。这些(甲基)丙烯酸酯系单体可以使用1种或2种以上的混合物。这些(甲基)丙烯酸酯系单体中,优选的是使用甲基丙烯酸甲酯。

构成本发明中使用的共聚物(A)及接枝共聚物(B)的其他乙烯系单体可以举出如N-苄基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺、甲基取代的N-苄基马来酰亚胺、马来酸酐、丙烯酸及甲基丙烯酸等。

其中最优选的是使用N-苯基马来酰亚胺。

构成本发明使用的接枝共聚物(B)的橡胶状聚合物可以举出二烯系橡胶、丙烯酸系橡胶、乙烯系橡胶等,具体的例子可举出聚丁二烯、聚(丁二烯-苯乙烯)、聚(丁二烯-丙烯腈)、聚异戊二烯、聚(丁二烯-丙烯酸丁酯)、聚(丁二烯-丙烯酸甲酯)、聚(丁二烯-甲基丙烯酸甲酯)、聚(丁二烯-丙烯酸乙酯)、乙烯-丙烯橡胶、乙烯-丙烯-二烯橡胶、聚(乙烯-异戊二烯)、及聚(乙烯-丙烯酸甲酯)等。这些橡胶状聚合物中可以使用1种或2种以上的混合物。这些橡胶状聚合物中特别优选的是使用聚丁二烯、聚(丁二烯-苯乙烯)、聚(丁二烯-丙烯腈)及乙烯-丙烯橡胶。

作为本发明中使用的共聚物(A)的优选例可举出聚乙烯、苯乙烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-N-苯基马来酰亚胺共聚物、苯乙烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-N-苯基马来酰亚胺共聚物、苯乙烯-丙烯腈-甲基丙烯酸甲酯共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物,其中特别优选的是苯乙烯-丙烯腈共聚物。

本发明中使用的接枝共聚物(B)的优选例子可以举出聚丁二烯的苯乙烯接枝共聚物、聚(丁二烯-苯乙烯)的苯乙烯接枝共聚物、聚丁二烯的苯乙烯-丙烯腈接枝共聚物、聚(丁二烯-苯乙烯)的苯乙烯-丙烯腈接枝共聚物、聚(丁二烯-丙烯腈)的苯乙烯-丙烯腈接枝共聚物、聚丁二烯的苯乙烯-丙烯腈-甲基丙烯酸甲酯接枝共聚物以及聚(乙烯-丙烯)的苯乙烯-丙烯腈接枝共聚物等。

另一方面,对于共聚物(A)的各单体使用比例是根据得到的树脂组合物的机械强度、色调以及成型性的要求,需要芳香族乙烯系单体为20-100重量%、氟基化乙烯系单体为0-60%、(甲基)丙烯酸

酯系单体为0-80重量%以及可与这些共聚的其他乙烯系单体为0-60重量%。优选的是,芳香族乙烯系单体为30-100重量%。氰基化乙烯系单体为0-50重量%。(甲基)丙烯酸酯系单体为0-70重量%以及可与这些共聚的其他乙烯系单体为0-50重量%,更优选的是,芳香族乙烯系单体为60-100重量%。氰基化乙烯系单体为10-40重量%。(甲基)丙烯酸酯系单体为0-60重量%以及可与这些共聚的其他乙烯系单体为0-40重量%。

本发明的前半部工序,即将由芳香族乙烯系单体20-100重量%、氰基化乙烯系单体0-60重量%、(甲基)丙烯酸酯系单体0-80重量%以及可与这些共聚的其他乙烯系单体0-60重量%组成的单体混合物连续本体聚合的工序中的连续本体聚合方法没有任何限制,可以采用任何的连续本体聚合法。例如在聚合槽中聚合后采用公知的脱单体(脱气)方法。作为聚合槽可以使用带有各种搅拌叶例如桨式叶片、涡轮叶片、螺旋桨叶片、双向搅拌叶片(ブルマージン)、多级叶片地锚式叶片、最大混合式叶片以及双螺旋桨叶片等混合型的聚合槽,或者各种塔式反应器等。进而,也可使用多管式反应器、捏合式反应器、双轴挤压机等型式聚合反应器(例如,高分子制造工艺评价10<sup>th</sup>耐冲击性聚苯乙烯的评价<sup>1</sup>:高分子学会、1983年1月26日等)。这些聚合槽类(反应器),使用1台(槽)或2台(槽),必要时,也可以使用组合2种以上的反应器。

在这些聚合槽或反应器中聚合的共聚物(A)的反应混合物,通常继续送到脱单体工序,以便除去单体及其他挥发成分。作为脱单体的方法有以下几种,如使用带有排气孔的一轴或二轴的挤压机,在加热,常压或减压下从排气孔除去挥发成分的方法。在内装有高

心型的板翅加热器的转筒或蒸发器中除去挥发成分的方法。用离心型等薄膜蒸发器除去挥发成分的方法。使用多管式热交换器,利用余热。发泡后在真空槽中闪蒸除去挥发成分的方法。可以使用上述的任何1种方法,但优选的是使用具有排气孔的单轴或双轴挤压机。

共聚物(A)的连续本体聚合时可以采取不使用引发剂的热聚合,也可以采取使用引发剂的引发剂聚合,甚至可以并用热聚合和引发剂聚合。作为引发剂可以使用过氧化物或者偶氮系化合物。

作为过氧化物的具体例可以举出苯甲酰过氧化物、异丙苯过氧化物、二枯基过氧化物、二异丙苯过氧化物、叔丁基过氧化物、叔丁基枯基过氧化物、叔丁基过氧化乙酰、叔丁基过氧化苯甲酰、叔丁基过氧化异丙基碳酸酯、二叔丁基过氧化物、叔丁基过辛酯、1,1-双(叔丁基过氧)3,3,5-三甲基环己烷、1,1-双(叔丁基过氧)环己烷、叔丁基过氧-2-乙基己酸酯等。其中特别优选的是异丙苯过氧化物及1,1-双(叔丁基过氧)3,3,5-三甲基环己烷。作为偶氮系化合物的具体例可以举出,偶氮二异丁腈、偶氮二(2,4-二甲基戊腈)、2-苯偶氮基-2,4-二甲基-4-甲氧基戊腈、2-氟基-2-丙基偶氮甲酰胺、1,1'-偶氮二环己烷-1-腈、偶氮二(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二异丁酸二甲酯、1-叔丁基偶氮-1-氟基环己烷、2-叔丁基偶氮-2-氟基丁烷以及2-叔丁基偶氮-2-氟基-4-甲氧基-4-甲基戊烷等。使用这些引发剂时,可使用1种,或者并用2种以上。其中优选的是1,1'-偶氮二环己烷-1-腈。

为了调节本发明中使用的共聚物(A)的聚合度,可以使用硫醇、烯烯等的链转移剂,其具体例可举出正辛基硫醇、叔十二烷基硫醇。



正十二烷基硫醇、正十四烷基硫醇、正十八烷基硫醇、蒽油端等。使用这些链转移剂时,可使用1种或2种以上并用。其中特别优选的是使用正辛基硫醇、叔十二烷基硫醇、正十二烷基硫醇。

本发明中使用的共聚物(A)是用连续本体聚合法制造的,但是也可以使用少量(例如20%以下)的溶剂进行聚合,这也包括在本发明的范围内。

本发明中使用的另一个构成成分接枝共聚物(B)是使由芳香族乙烯系单体10-100重量%、氰基化乙烯系单体0-50重量%、(甲基)丙烯酸酯系单体0-80重量%以及可与这些共聚的其他乙烯系单体0-60重量%组成的单体混合物95-20重量份与橡胶状聚合物5-80重量份进行接枝聚合反应而得到的共聚物,但没有必要全量进行接枝,通常使用与没有接枝的共聚物的混合物。对接枝共聚物(B)的接枝率没有限制,但优选的是使用5-150%更优选的使用10-100重量%。接枝率是通过下式计算出来的。

$$\text{接枝率(重量\%)} = (\text{接枝重量} / \text{橡胶状共聚物重量}) \times 100$$

接枝共聚物(B)中橡胶状聚合物的比例,从得到的树脂组合物机械强度、色调及成形性考虑,为5-80重量份,优选的是20-70重量%。接枝共聚物(B)的橡胶状聚合物以外的各单体的使用比例为芳香族乙烯系单体10-100重量%、氰基化乙烯系单体0-50重量%、(甲基)丙烯酸酯系单体0-80重量%以及可与这些共聚的其他乙烯系单体0-60重量%,更优选的是(1)芳香族乙烯系单体60-100重量%、氰基化乙烯系单体10-40重量%及(甲基)丙烯酸酯系单体0-60重量%,或

者(2)芳香族乙烯系单体20-60重量%、氨基化乙烯系单体0-30重量%及(甲基)丙烯酸酯系单体40-80重量%。

对接枝共聚物(B)的制造方法没有特殊的限制,优选的是乳液聚合或本体聚合方法,更优选的是乳液聚合方法。

这里所说的乳液聚合法是指在橡胶状聚合物胶乳的存在下,将乙烯系单体或单体混合物乳化接枝聚合的方法。对于乳化聚合时使用的乳化剂没有特殊限制,可以使用各种表面活性剂,例如羧酸盐型、硫酸酯盐型、磺酸盐型等的阴离子系表面活性剂是特别优选使用的。这些乳化剂的具体例可举出辛酸盐、癸酸盐、月桂酸盐、十四烷酸盐、十六烷酸盐、十八烷酸盐、油酸盐、十八碳二烯酸盐、十八碳三烯酸盐、松脂酸盐、二十二碳酸盐、蓖麻油硫酸酯盐、月桂醇硫酸酯盐、其他高级醇硫酸酯盐、十二烷基苯磺酸盐、烷基萘磺酸盐、烷基二苯醚二磺酸盐、萘磺酸盐缩合物、二烷基磺基琥珀酸盐、聚氧化乙烯月桂基硫酸盐、聚氧化乙烯烷基醚硫酸盐以及聚氧化乙烯烷基苯基醚硫酸盐等。这里所说的盐是指碱金属盐、铵盐等、碱金属盐的具体例可举出钾盐、钠盐及锂盐等。这些乳化剂可使用1种或2种以上并用。

另外,作为这些乳液接枝聚合中所使用的引发剂及链转移剂,可举出上述共聚物(A)制造中所列出的引发剂及链转移剂,作为引发剂也可使用氧化还原系。

用乳液聚合制造的接枝共聚物(B)后,接着添加凝固剂,凝固胶乳层回收接枝共聚物(B)。作为凝固剂可以使用酸或水溶性盐,其具体例可举出硫酸、盐酸、磷酸、醋酸、氯化钙、氯化镁、氯化钡、氯化铝、硫酸镁、硫酸铝、硫酸铝铵、硫酸铝钾及硫酸铝钠

等。这些凝固剂可以使用1种或2种以上的混合物。

被凝固了的接枝共聚物(B)预先经脱水。干燥层添加到熔融状态的共聚物(A)中。上述的脱水、干燥最好是将凝固了的浆液或含水滤饼状的接枝共聚物(B)经预先脱水在空气或氮气流中进行或者将其供给到具有可使液状物通过的沟、孔或间隙及放气孔的挤压机装置中。这种脱水、干燥的挤压装置是由螺旋、缸体、螺旋驱动部件构成,最好缸体具有加热、冷却的能力。而且缸体的前半部(供给侧)具有可使液状物通过,而大部分固体成分不能通过的沟、孔或间隙,后半部上(出口侧)有一个以上的排气孔,单轴挤压机或双轴挤压机都可以。向此挤压装置供给浆液或含水滤饼状的接枝共聚物(B),在缸体的低温区域(前半部)通过螺旋的旋转,物料被压缩,使大部分的水从缸体前半部(供给侧)的沟、孔或者间隙排出后,在缸体后半部(出口侧)的加热区域中,使残余的水分及挥发成分从排气孔排出,从缸体的顶端连续地供给共聚物(A)。排气孔可以是常压下或者也可处于减压下,进而,也可以并用2个以上常压及减压排气孔。

另外,接枝共聚物(B)也可以用本体聚合法制造。用本体聚合法制造时,可以将从脱单体机出来的熔融状态的接枝共聚物(B)直接添加到共聚物(A)中,或者将预先分离了的接枝共聚物(B)添加到共聚物(A)中,从防止热劣化及工艺的连续化考虑,最好是将从脱单体机出来的熔融状态的接枝共聚物(B)直接添加到(A)中。

在向本发明的用本体聚合工艺得到的熔融状态的共聚物(A)中,连续地添加接枝共聚物(B)后,有必要进行混合,通过这样的处理才能得到色调、耐冲击性等优良的树脂组合物。并且在此时,有必要

在熔融状态的共聚物(A)10-95重量份中连续添加接枝共聚物(B)90-5重量份,更优选的是在共聚物(A)30-95重量份中连续添加70-5重量份的接枝共聚物(B)后进行混合。此时接枝共聚物(B)的添加是在共聚物(A)的本体聚合工艺中的脱单体工序或者脱单体工序以后,当残存的单体为10%以下最好为5%以下时候进行,这样以后的脱单体操作中,橡胶成分不会由于热过程而劣化,并使得本发明的特征的色调、耐冲击性等进一步提高。此外,在本发明中,在共聚物(A)中连续添加接枝共聚物(B)后进行混合,若用熔融混合由于更能充分显示耐冲击等的物性,所以更为优选。此时的熔融混合可以在添加混合时进行,也可以在混合物单离后,例如熔融成形时进行。

对接枝共聚物(B)的连续添加方法没有特殊的限制,可采用任意的添加方法。通常可以使用各种的加料方法,例如皮带式送料、螺旋式送料、单轴挤压机、双轴挤压机等。但最好使用单轴挤压机和双轴挤压机。这些连续添加装置最好可以定量。此外,最好连续添加装置上有加热装置,将接枝共聚物(B)作成半熔融或熔融状态添加时,其混合状态更能良好。为达到此目的,可以使用带有加热装置的挤压机等。

本发明中,根据需要也可以进一步配合酚系、磷系、硫系等的各种抗氧化剂、紫外线吸收剂、光稳定剂等耐气候剂、抗静电剂、乙烯双硬脂酰胺、金属碱等的润滑剂、增塑剂、着色剂、填充剂、玻璃纤维、碳纤维等的增强材料及阻燃剂等。

#### [实施例]

以下,用实施例详细地说明本发明,但本发明不限于这些实施例。另外,本实施例所用的“%”及“份”分别表示重量%及重量份。显

粒的YI值是使用艾芬试验机(株)制的色差计测定黄指数(YI值)的。埃庄氏冲击强度是按照ASTMD 256 测定的。抗拉强度是按照ASTM 638进行测定的。

#### 参考例1(接枝共聚物的制造方法)

将聚丁二烯胶乳(橡胶粒子系 $0.3\mu\text{m}$ 、凝胶含量85%)50份(换算成固形成分)、纯水200份、甲醛次硫酸钠0.4份、乙二胺四醋酸钠0.1份、硫酸亚铁(0.01份)及磷酸钠0.1份加入到反应容器中,氮气置换后,调温到 $65^{\circ}\text{C}$ ,在搅拌下,在4小时内连续滴入苯乙烯35份、丙烯腈15份及正十二烷基硫醇0.3份的混合物,同时,平行地,在5小时内,连续滴入异丙苯过氧化物0.25份。作为乳化剂的月桂酸钠2.5份及纯水25份的混合物,滴下終了后,保持1小时,聚合終了。

将聚合終了的胶乳,用1.5%硫酸凝固,接着,用碱中和、洗净。离心分离脱水。使用流动层干燥机,在加热氮流中干燥到含水率在3%以下,制备粉末状的接枝共聚物(B-1)。将得到的接枝共聚物粉末(B-1),用甲乙酮萃取,测定的接枝率为45%。

#### 参考例2(接枝共聚物的制造方法)

与参考例1相同地,制造接枝聚合物胶乳,将该胶乳用1.5%硫酸凝固后,用碱中和、洗净。用吸滤机脱水。制备含水率60-80%的接枝聚合物滤饼(B-2)。

#### 参考例3-9(接枝共聚物的制造方法)

与参考例1相同,在各种橡胶状聚合物存在下,聚合苯乙烯及其

它乙烯单体的混合物,制备有表3所示组成的接枝共聚物粉末(B-3~9)。另外,表3中的PBD表示与参考例1使用的相同的聚丁二烯橡胶。SBR表示由苯乙烯25%、丁二烯75%组成的苯乙烯/丁二烯共聚物橡胶。NBR表示由丙烯腈25%和丁二烯75%组成的丙烯腈/丁二烯共聚物橡胶。EPDM表示碘值23、门尼粘度60的乙烯/丙烯/5-亚乙基-2-降冰片烯三元共聚物橡胶(乙烯/丙烯=68.5/31.5摩尔比)。

#### 参考例10(接枝共聚物的制造方法)

除了将聚丁二烯橡胶的使用量从50份变成70份(换算成固形成分)、将苯乙烯的使用量从35份变成21份、将丙烯腈的使用量从15份变成9份之外,其他与参考例1完全相同地进行聚合操作,得到胶乳。在该胶乳的固形成分25份中,加入苯乙烯25份,充分搅拌后,添加硫酸镁0.8份。将混合液,只取白色的聚合物/单体相(乳状),加入苯乙烯29份、丙烯腈21份、正十二烷基硫醇0.15份及异丙苯过氧化物0.03份,作成均匀溶液(原料液)。接着,将原料液连续地加入到有夹套的聚合槽中,该聚合槽具有螺旋带型搅拌桨,与上部直接连接地设置凝器及静置分离器。并将水从分离器的下相取出聚合系统之外,从上相只能取出单体并返回到聚合槽。原料液的加入速度,在连续聚合稳定时,将聚合槽中的聚合物浓度75%的聚合反应混合物连续地取出,加入到具有排气口的双轴挤出机中,在160~240℃下从真空通气口,除去残存的单体,得到接枝共聚物(B-10)。

#### 参考例11(接枝共聚物的制造方法)

将二烯烃NF35A(旭化成(株)制固形丁二烯橡胶)10份,溶解到

苯乙烯90份中以后,进行连续本体聚合/脱单体,得到橡胶成分15%的接枝共聚物(B-11)。

#### 参考例12(接枝共聚物的制造方法)

将二烯烃NF35A10份溶解到由苯乙烯70%及丙烯腈30%组成的单体混合物90份中,然后进行连续本体聚合/脱单体,得到橡胶成分10%的接枝共聚物(B-12)。

#### 实施例1

使用由具有表1所示规格的2槽和予热器、脱单体机及具有串接在距脱单体机顶端1/3长的套筒处的、有加热装置的双杆挤出机型加料器组成的连续式本体聚合装置,将由苯乙烯70份、丙烯腈30份及正-辛基硫醇0.15份组成的单体混合物,以135kg/时的速度连续地供给第1聚合槽,进行连续本体聚合。第1聚合槽的聚合率是58-61%,第2聚合槽出来的的聚合物,控制在90-91%之间进行运转。聚合反应混合物,从排气口,通过单杆挤出机型脱单体机减压蒸发回收未反应的单体,在脱单体机的顶端1/3处,可见表观上的聚合率上升到98%。在残存单体为2%的苯乙烯/丙烯腈共聚物中,在半熔融状态下,以65kg/时的速度,从双杆挤出机型加料器,加入作为酚系稳定剂的叔-丁基羟基甲苯0.15kg/时及作为磷系的稳定剂的三(壬基苯基)磷酸酯0.15kg/时以及参考例1制造的接枝共聚物粉末(B-1),在脱单体机中,与苯乙烯/丙烯腈共聚物进行熔融混炼后,进而,从排气口,减压蒸发回收未反应单体,当表观聚合率为99%以上时,以单丝状地流出后,通过切断。得到苯乙烯系树脂组合物颗粒。

得到的苯乙烯系树脂组合物的YI值如表4所示。另外,成形得到的苯乙烯系树脂组合物的注射成形片,其测定物性的结果,如表4所示。如表4表明,用本发明方法制造的苯乙烯系树脂组合物,其色调、物性均优良。

## 实施例2

除了将参考例2制造的接枝共聚物块状物(B-2),通过具有通水间隙及2个排气孔的单轴挤出机进行脱水、干燥,在半熔融状态,以65kg/时的速度供给,以代替实施例1的接枝共聚物粉末(B-1)之外,其他与实施例1完全相同地进行,得到苯乙烯系树脂组合物颗粒。得到的苯乙烯系树脂组合物的YI值及注射成形树脂组合物后得到的试片的物性测试结果如表4所示。从表4表明,用本发明方法制造的苯乙烯系树脂组合物的色调及物性均优良。

## 实施例3-12

除了将用加热了的2轴挤出机型加料器,参考例3-12制造的接枝共聚物(B-3~12)在半熔融状态下,以如表4所示的速度供给之外,其他与实施例1完全相同地,将苯乙烯/丙烯腈,通过连续本体聚合/脱单体机,减压蒸发回收未反应单体及在脱单体机中,将苯乙烯/丙烯腈共聚物及接枝共聚物进行熔融、混炼后,以单丝状地流出,得到苯乙烯系树脂组合物颗粒。得到的苯乙烯系树脂组合物的YI值及注射成形树脂组合物后得到的试片的物性测试结果,如表4所示。如表4表明,用本发明方法制造的苯乙烯系树脂组合物的色调、物性均优良。



### 实施例13

使用与实施例1相同的连续式本体聚合装置,将苯乙烯100份及叔丁基硫醇0.15份组成的单体混合物,以135kg/h的速度,连续地供给到第1聚合槽,并连续地进行聚合。第1聚合槽出来的聚合率为67-70%,第2聚合槽出来的聚合率控制在90-91%之间进行运转。聚合反应混合物与实施例1相同地,用单杆挤出机型予热机予热后,用双杆挤出机型脱单体机,将未反应的单体,从排气口进行减压蒸馏回收,在脱单体机顶端1/3处,表观上的聚合率上升到96%。在残存单体为4%的苯乙烯聚合物中,在半熔融状态下,以65kg/h的速度,从加热的双杆挤出机型加料器,加入叔-丁基羟基甲苯0.15kg/h及参考例5制造的接枝共聚物(B-5),在脱单体机中,与苯乙烯聚合物进行熔融混炼,进而,从排气口,减压蒸发回收未反应单体,当表观聚合率为99%以上时,单丝状地流出后,通过切断,得到苯乙烯系树脂组合物颗粒。

得到的苯乙烯系树脂组合物的YI 值及注射成形树脂组合物后得到的试片的物性测试结果如表4所示。

### 实施例14

使用由具有表2所示规格的1槽和予热器。脱单体机及具有串接在距脱单体机顶端1/3长的套筒处的有加热装置的双杆挤出机加料器组成的连续本体聚合装置,将由苯乙烯67份、丙烯酸33份、正-辛基硫醇0.18份及叔-丁基过氧化物0.01 份组成的单体混合物以135kg/h的速度,连续地供给聚合槽,并连续地进行聚合。聚合槽出来的聚合率控制在74-76%之间,进行运转。聚合反应混合物,在单